云 南 植 物 研 究 8（2）：163—166，1986
Acta Botanica Yunnanica

疏花毛萼香茶菜的二萜成分

沈佩琼　　　　孙汉董*　林中文

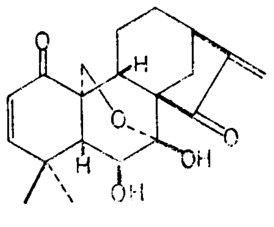
（中国科学院云南热带植物研究所）　　（中国科学院昆明植物研究所）

摘要　从疏花毛萼香茶菜叶的乙醚提取物中一共分得七个二萜化合物，其中四个经各项光谱数据证明它们分别为毛萼乙素（1），毛萼晶甲（2），毛萼晶乙（3）和冬凌草素（4）。

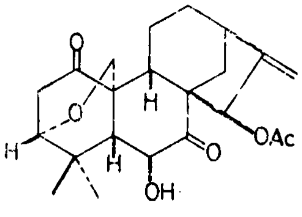
关键词　二萜化合物；对映-贝壳杉烯；疏花毛萼香茶菜；毛萼乙素；毛萼晶甲；毛萼晶乙；冬凌草素；^{1}H NMR

疏花毛萼香茶菜〔*Rabdosia eriocalyx* (Dunn) Hara var. *laxiflora* C. Y. Wu et H. W. Li〕在西双版纳州有较广泛的分布，尤其以景洪县石灰岩山疏林下为常见。正种植物毛萼香茶菜（*R. eriocalyx*）经研究[1，2]发现了一系列在结构上和生理活性上颇有兴趣的化合物。为探讨二者在植物分类学上和生理活性成分上的关系，我们对勐腊县小勐崙攸乐山地区产的疏花毛萼香茶菜的化学成分进行了研究。

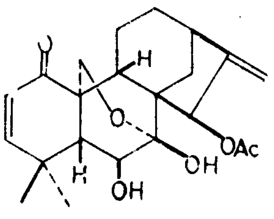
提取分离方法如下：3985克疏花毛萼香茶菜干叶用乙醚提取，回收乙醚得总抽出物，甲醇溶解后用活性炭脱色处理，得79.7克琥珀色粘稠状物，然后反复进行硅胶柱层和制备薄层分离，先后以石油醚-氯仿，氯仿-丙酮进行梯度洗脱和展开，一共分得七个二萜化合物。其中四个化合物经各项波谱数据鉴定，分别为毛萼乙素（eriocalyxin B）（1），毛萼晶甲（maoecrystal A)（2），毛萼晶乙（maoecrystal B)（3）和冬凌草素（oridonin)（4），现将结果报告于下：



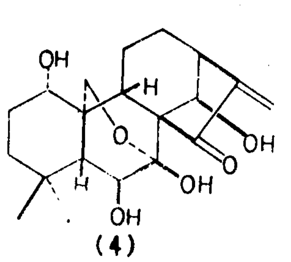
(1)



(2)



(3)



(4)

1. **eriocalyxin B**（1）　从氯仿洗脱部分得16.2克，收率为0.4%以上，丙酮中得无色针晶，mp 209—211°C，$C_{20}H_{24}O_5$。UVλ_{max}(EtOH)nm：233（log ε 4.19）。IR（KBr）cm^{-1}：3350—3250（OH），1710，1665，1643（环内和环外α，β-不饱

本文于1985年9月18日收到。

* 通讯联系人

和酮），1072，1057（醚键）。^{1}H NMR（C_5D_5N）δ：9.18（1H，br.s，7β—OH，D_2O交换后消失），6.73和6.02（各1H，ABd，J=10Hz，3—和2—H），6.45（1H，d，J=11.2 Hz，6β—OH，D_2O交换后消失），6.04和5.37（各1H，br.s，17—H2），4.56和4.15（各1H，ABdd，J=2，10Hz，20—H2），4.35（1H，dd，J=8.2，11.2 Hz，6α—H，D_2O交换后呈d，J=8.2 Hz），2.89（1H，m，13α—H），2.24（1H，dd，J=2，8.2 Hz，5β—H），1.42和1.10（各3H，s，18—和19—CH_3）。MS（EI，70 eV）m/z：344（M^+），326（M^+—H_2O），316（M^+—CO），308（M^+—2×H_2O），298（M^+—CO—H_2O），297，283（298—CH_3），255（283—CO），205，165（基峰）。与毛萼乙素[1]标品测混合熔点不显示下降，各项光谱数据相同。

2. **maoecrystal A**（2） 从石油醚-氯仿（9：1）洗脱部分中得205毫克，丙酮-石油醚中得白色针晶，mp 167—169°C，$C_{22}H_{28}O_6$。无UV吸收。IR(KBr)cm^{-1}：3450（OH），1743，1232（OAc），1710（六元环酮），1665（弱，末端双键），1055（醚键）。^{1}H NMR（C_5D_5N）δ：6.56（1H，t，J=3Hz，15α—H），6.47（1H，d，J=4Hz，6β—OH，D_2O交换后消失），5.26和5.02（各1H，d，J=3Hz，17—H_2），5.00（1H，dd，J=4，8.2 Hz，6α—H，D_2O交换后呈d，J=8.2Hz），4.87（1H，ABd，J=10 Hz，20—Ha），4.17（1H，ABdd，J=2，10 Hz，20—Hb），3.79（1H，t，J=3Hz，3β—H），3.32（1H，br.d，J=7.7 Hz，9β—H），2.80（2H，d，J=3Hz，2—H_2），2.61（1H，m，13α—H），2.03（3H，s，15β—OAc），1.73和1.18（各3H，s，18—和19—CH3）。MS（EI，20eV）m/z：388（M^+），370（M^+—H_2O），360（M^+—CO），346（M^+—ketene），345（M^+—CO—CH_3），328（M^+—AcOH），318（M^+—ketene—CO），310（328—H_2O），300（328—CO），286（328—ketene），271（286—CH_3），258。以上光谱数据与标品毛萼晶甲[2]一致，混合熔点亦不显示下降。

3. **maoecrystal B**（3） 从5：5的石油醚-氯仿洗脱部分得2.1克，甲醇中得白色针晶，mp 195—197°C，$C_{22}H_{28}O_6$。UVλ_{max}（EtOH）nm：228（log ε 3.96）。IR（KBr）cm^{-1}：3520，3450，3360（OH），1740，1270（OAc），1710（环内α，β-不饱和酮），1660（环内、外双键），1070和1045（醚键）。^{1}H NMR（C_5D_5N）δ：8.13（1H，br.s，7β—OH，D_2O交换后消失），6.78和6.07（各1H，d，J=10Hz，3—和2—H），6.30（1H，t，J=2.3Hz，15α—H），6.20（1H，d，J=2.9 Hz，6β—OH，D_2O交换后消失），5.14（2H，br.s，17—H_2），4.64 1H，ABd，J=10Hz，20—Ha），4.36（1H，ABdd，J=2.9，8.2Hz，6α—H），4.20（1H，ABdd，J=2，10Hz，20—Hb），2.67（1H，d，J=8.2Hz，5β—H），2.28（3H，s，OAc），1.43和1.16（各3H，s，18—和19—CH_3）。MS(EI，70eV)m/z：388（M^+），370（M^+—H_2O），359（M^+—CHO），345（M^+—CO—CH_3），344，328（M^+—AcOH），310（328—H_2O），299，281（299—H_2O），267，253，239，165，以上与文献[2]所载毛萼晶乙的各项光谱数据一致，混合熔点亦不下降。

4. **oridonin**（4） 于氯仿-丙酮（5：5）洗脱部分得87毫克，甲醇中得无色

针晶，mp 248—250°C，$C_{20}H_{28}O_6$。IR (KBr) cm^{-1}：3450—3220 (OH)，1705 (C=O)，1640 (C=CH_2)，1075，1055 (醚键)。^1H NMR (C_5D_5N) δ：6.28和5.50 (各1H，s，17—H_2)，5.33 (1H，br.s，14α—H)，4.79和4.42 (各1H，ABd，J=10Hz，20—H_2)，4.27 (1H，d，J=6.5Hz，6α—H)，3.64 (1H，t，J=8.2Hz，1β—H)，3.21 (1H，br.d，J=8.2 Hz，13α—H)，1.30和1.13 (各3H，s，18—和19—CH_3)。MS (EI,70eV) m/z：364 (M^+)，346 (M^+—H_2O)，328 (M^+—2×H_2O)，310 (328—H_2O)，292 (M^+—4×H_2O)，282 (310—CO)，259，233，215，204，187，177，159，149，以上与冬凌草素[3]各项数据一致，混合熔点亦不下降。

本研究mp用Kofler显微测熔仪测定，未经校正。UV用岛津UV-210A型仪测定；IR用岛津IR-450型仪测定；^1H和^{13}C NMR用Bruker WH-90型仪测定，MS用Finnigan-4510型仪测定。

参考文献

〔1〕 王宗玉、许云龙，1982：云南植物研究，4（4）：407—411。
〔2〕 李春葆、周俊、孙汉董，1985：云南植物研究，7（1）：115—116。
〔3〕 孙汉董、林中文、秦崇秋、晁金华、赵清治，1981：云南植物研究，3（1）：95—100。

DITERPENOIDS OF RABDOSIA ERIOCALYX VAR. LAXIFLORA

Shen Peiqiong

(Yunnan Institute of Tropical Botany, Academia Sinica)

Sun Handong* and Lin Zhongwen

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract During the course of our studies on the biologically active constituents of *Rabdosia* plants, seven diterpenoids were isolated from the ether extract of the leaves of *Rabdosia eriocalyx* (Dunn) Hara var. *laxiflora* C. Y. Wu et H. W. Li collected from Xishuangbanna in Yunnan province. Four of them have been established as eriocalyxin B (=ent-6α, 7α-dihydroxy-7β, 20-epoxykaur-16-en-2, 3-ethenylene-1, 15-dione) (1), maoecrystal A (=ent-6α-hydroxy-15α-acetoxy-3β, 20-epoxykaur-16-en-1, 7-dione)(2), maoecrystal B (=ent-6α, 7α-dihydroxy-15α-acetoxy-7β, 20-epoxy-kaur-16-en-2, 3-ethenylene-1-one)(3), and oridonin (4) from spectroscopic data, respectively.

Key words Diterpenoids; *ent*-kaurene; *Rabdosia eriocalyx* var. *laxiflora*; eriocalyxin B; maoecrystal A; maoecrystal B; oridonin; ^{1}H NMR